

температуры наблюдается уменьшение энергии активации, а затем ее резкое возрастание у кокса.

Таким образом, по данным дериватографических исследований, можно выделить три интервала протекания процесса пиролиза: первый — это удаление влаги в пределах 20–310°C; второй — интервал интенсивного разложения органической массы угля, который сопровождается выделением гидратной влаги и большого количества летучих веществ, протекает при температурах 310–740°C; третий интервал — 740–1050°C — характеризуется равномерной потерей массы и преобладанием процессов синтеза.

Литература

1. Ван-Кревелен Д.В., Шуер Ж. Наука об угле. — М.: Гос. науч.-тех. изд-во, 1960. — 304с.
2. Нестеренко Л.Л. Химия твердых горючих ископаемых. — Харьков: Изд-во Харьковского университета, 1960. — 372 с.
3. Петренко И.Г. Механизм и энергетика циклизации и ароматизации горючих ископаемых в процессах метаморфизма и термической переработки // Химия твердого топлива, 1969. — № 4. — С. 99–107.
4. Еркин Л.И. О движении газов и паров в области пластического слоя // Кокс и химия, 1987. — № 7. — С. 17–25.
5. Гофтман М.В. Прикладная химия твердого топлива. — М.: Metallurgizdat, 1963. — 598 с.
6. Грязнов Н.С. Пластическое состояние и спекание углей. — Свердловск: Metallurgizdat, 1962. — 192 с.
7. Бронштейн А.П., Поваляев А.Н., Рогова Л.П., Супруненко О.И., Щепланова Т.Н. Реакционная способность углей и их поведение в процессе термической деструкции, спекания и коксообразования // Кокс и химия, 1989. — № 2. — С. 8–11.
8. Глуценко И.М. Термический анализ твердых топлив. — М.: Metallurgiya, 1968. — 192 с.
9. Бронштейн А.П., Поваляев А.Н., Рогова Л.П., Супруненко О.И., Щепланова Т.Н. Реакционная способность углей и их поведение в процессе термической деструкции, спекания и коксообразования // Кокс и химия, 1989. — № 2. — С. 8–11.
10. Русьянова Н.Д. Углекимия. — М.: Наука, 2003. — 316 с.
11. Мельничук А.Ю., Лемке Е.Р., Гуляев В.М., Глуценко Л.И. Исследование закономерностей термической деструкции углей широкой гаммы метаморфизма // Кокс и химия, 1994. — № 6. — С. 2–6.
12. Амарский Е.Г., Коссинский В.А. Влияние строения органического вещества слабоспекающихся углей на их поведение в процессе термической деструкции // Кокс и химия, 1993. — № 3. — С. 2–7.

*О Саранчук В.И., Чернова О.А., Власов Г.А.,
Збыковский Е.И., Никитенко Ю.А., 2007*

УДК 662.741

Саранчук В.И., Чернова О.А., Збыковский Е.И. (ДонНТУ)

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДОГО ОСТАТКА ПРИ ПИРОЛИЗЕ ШИХТЫ ДЛЯ КОКСОВАНИЯ

Образцы, отобранные из промышленной камеры коксования при разных температурах, исследовались методом рентгенографии и ИК-спектроскопии. Перестройка структуры угольной шихты начинается при температурах перехода угля в пластическое состояние и продолжается до окончания формирования кокса. Наиболее резкий скачок свойств происходит в интервале формирования полукокса.

Проблема прогнозирования выхода и состава продуктов коксования в промышленных условиях связана с недостатком данных об изменениях, которые происходят с шихтой для коксования при пиролизе в промышленной камере коксования. Исследование изменения структурных параметров шихты при нагревании в интервале температур 20–1050°C позволит получить новые данные о протекающих процессах и применить их для управления процессом коксования с целью получения продукции с заданными свойствами.

Опытное промышленное коксование проводилось в камере № 202 коксовой батареи № 2 коксового цеха № 1 Авдеевского коксохимического завода. Период коксования составил 21 час. Для эксперимента использовалась шихта следующего состава: ДГ — 15%, Г — 5%, Ж — 45%, К — 30%, Т — 5%. В результате эксперимента были отобраны опытные образцы, подвергнутые нагреванию до разных температур. Образцы изучались методами рентгеноструктурного анализа и инфракрасной спектроскопии.

Применение рентгеноструктурного анализа позволяет проследить изменение основных структурных параметров угольного вещества. Дифракционный профиль исследованных проб содержит два максимума в области углов, соответствующих углам отражения 10–35° и 35–55° (рис. 1).

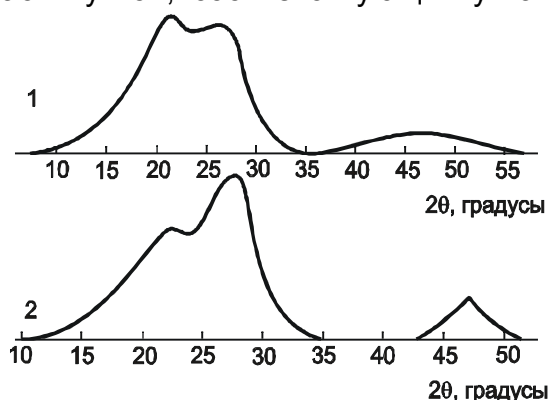


Рис. 1. Дифракционный профиль исследованных проб: 1–110°C, 2–500°C.

Максимумы в области 10–35° соответствуют полосе (002), которая характеризует межсеточную упорядоченность структур и γ -полосе, отвечающей за долю нерегулярной (боковой) части; максимум 35–55° соответствует дифракционному максимуму (10), характеризующему степень конденсации ядра [1].

По виду максимума в области 35–55° исследованные пробы можно разделить на две

группы. Для первой группы проб, отобранных из камеры коксования до 310°C включительно, характерен широкий и низкий профиль, что свидетельствует о небольших размерах углеродных сеток. При повышении температуры отбора проб профиль становится более резким и узким, причем резкое его видоизменение происходит после 740°C, что говорит о скачкообразном изменении размера углеродных сеток. На профилях всех проб выделялся только максимум (10) и отсутствуют γ -полосы. Все максимумы (10) наблюдаются при $2\theta=44-45^\circ$, что соответствует полиареновым структурам [2].

В области 10–35° можно выделить две ярко выраженные вершины. Это свидетельствует о наличии в структуре углей и твердых остатков коксования двух структурных фрагментов, которые характеризуются максимумами с углами отражения 26–28° и 20–23° и отвечают соответственно профилю (002) и γ -полосе. Рассматривалась γ -полоса как показатель упорядоченности неароматической углеводородной части [2].

Профиль (002) исходной шихты достаточно широкий, γ -полоса значительна, что свидетельствует о неупорядоченной структуре исходной шихты, обогащенной боковыми алифатическими и кислородсодержащими цепями. При повышении температуры отбора проб до 310°C соотношение максимума (002) и γ -полосы изменяется: максимум (002) становится более значительным с некоторым колебанием показателей. В интервале температур

500–740°C максимум (002) становится более узким, что свидетельствует об протекании процессов упорядочения, сокращения межплоскостного расстояния. При дальнейшем повышении температуры указанный максимум становится еще более узким и четким. Сопровождающие максимум (002) γ -полосы присутствуют во всех дифракционных максимумах, что означает наличие во всех пробах боковых цепей, содержащих углеводородные неароматические и кислородсодержащие группы. Эти максимумы также становятся более узкими, что свидетельствует о процессах упорядочения боковых цепей.

Были рассчитаны структурные параметры проб, включающих исходную шихту, кокс и твердые остатки коксования, отобранные при разных температурах (табл.1).

Таблица 1. Рентгеноструктурные характеристики исследованных промышленных образцов

$t, ^\circ\text{C}$	d_{002}	Lc_{002}	n_{002}	d_γ	Lc_γ	n_γ	d_{10}	La_{10}
20	0,369	3,66	11	0,473	2,56	6	0,219	3,6
80	0,363	2,75	9	0,447	3,01	8	0,217	3,8
90	0,369	2,75	8	0,473	2,64	7	0,219	3,4
110	0,369	2,44	8	0,455	3,00	8	0,208	3,2
150	0,363	2,75	9	0,466	3,00	7	0,215	3,2
175	0,361	2,75	9	0,455	2,81	7	0,206	3,5
280	0,361	2,75	9	0,460	2,90	7	0,208	3,4
310	0,363	2,51	8	0,478	2,72	7	0,208	4,1
500	0,348	4,20	13	0,431	2,57	7	0,207	10,6
610	0,356	2,75	9	0,455	3,48	9	0,208	10,6
650	0,356	3,15	10	0,455	3,11	8	0,207	9,6
740	0,356	2,75	9	0,445	3,79	10	0,208	17,4
810	0,350	3,15	10	0,435	2,77	7	0,208	14,7
900	0,346	3,68	12	0,399	3,98	11	0,208	15,9
1050	0,343	4,41	14	0,380	5,32	15	0,207	17,4

У исходной шихты межслоевое расстояние d_{002} , характеризующее в соответствии с литературными данными [1] графитоподобные структуры углеродного ядра, равно 0,369 нм, что несколько больше, чем известные данные по межслоевому расстоянию, определенному для углей отдельных марок [3]. Вероятно, это связано с взаимным влиянием компонентов шихты для коксования друг на друга. В процессе пиролиза изменение рентгеноструктурных характеристик твердых остатков пиролиза углей отдельных марок происходит неодинаково, что сказывается на рентгеноструктурных характеристиках шихты и твердых продуктов пиролиза шихты.

У проб, отобранных из камеры коксования при температурах ниже 310°C, показатель d_{002} изменяется с некоторыми колебаниями, составляя 0,369–0,361 нм. В интервале температур 310–500°C происходит перестройка графитоподобного структурного фрагмента структуры угля, в результате чего межслоевое расстояние уменьшается до 0,348 нм, затем в области 610–650°C происходит скачок, который можно связать с подвижностью кристаллов при пластическом состоянии угля, а после — уменьшение до 0,343 нм. Этот характер изменения не вступает в противоречие с данными, полученными авторами [4, 5].

Изменения межслоевого расстояния второго структурного фрагмента d_γ , характеризующего расстояние между боковыми цепями различной протяженности, происходят после температуры 310°C: со среднего значения 0,463 нм d_γ снижается до 0,431 нм у пробы, отобранной при 500°C, затем

резкое снижение d_f происходит у пробы, отобранной при 810°C. Толщина пачки слоев данного структурного фрагмента возрастает с 2,56 нм до 5,32 нм с ростом температуры пиролиза, а количество слоев в пачке возрастает с 6 до 15 с некоторыми колебаниями, что свидетельствует о происходящих процессах упорядочения неароматической углеводородной части.

Толщина пачки слоев первого фрагмента структуры ($L_{C_{002}}$) для проб отобранных при температурах ниже 310°C составляет в среднем 2,75 нм и включает 9–11 слоев. У пробы, отобранной при 500°C, толщина пачки слоев резко увеличивается, что связано с увеличением межслоевого расстояния в пластическом состоянии. При более высокой температуре толщина слоя снижается до 3,15 нм, что свидетельствует об образовании в больших количествах мелких блочных структур и приводит к снижению количества слоев до 9–10. При повышении температуры выдержки твердого остатка в камере коксования до созревания кокса происходит наращивание толщины графитоподобного фрагмента до 4,41 нм, включающего 14 слоев.

Размер ядра (L_a), рассчитанный по формуле Уоррена [1], незначительно уменьшается при низких температурах, а после 310°C значительно возрастает с некоторыми колебаниями, а затем резко снижается у кокса. Характер изменения данного показателя в общих чертах сходен с данными, полученными авторами [4, 5] в лабораторных условиях, но в указанных работах не отмечается снижение размера ароматического ядра. Возможно, это явление связано с аддитивным влиянием компонентов шихты и наложением процессов деструкции и синтеза углей разной степени метаморфизма, которые протекают в разных температурных интервалах и перекрывают друг друга.

Таким образом проведенные исследования свидетельствуют о том, что изменения в структуре угля начинаются при температурах выше 310°C. Перестройка структуры происходит при переходе угля в пластическое состояние и продолжается до окончания формирования кокса. Два основных структурных фрагмента, характеризующих структуру исследованной шихты, сохраняются на протяжении всего периода коксования, однако с ростом температуры значительно возрастает доля графитоподобной структуры. Одновременно происходит уплотнение структуры за счет уменьшения межслоевого расстояния и роста толщины пакетов обоих фрагментов структуры. Сильное влияние на процесс упорядочивания структуры оказывает переход в пластическое состояние и соответствующие ему структурные изменения. Структура кокса образована двумя типами структурных фрагментов, из которых более 70% составляет так называемая графитоподобная фаза, а остальная часть структуры кокса сложена пакетами с межслоевым расстоянием 0,380 нм с толщиной пакетов 4–5 нм.

Для оценки изменения функциональных групп и структурных фрагментов в процессе пиролиза использовался метод ИК-спектроскопии.

На ИК-спектрах исследованных проб присутствуют полосы поглощения соответствующие органической и минеральной частям проб (рис. 2). Часть полос поглощения исчезает у проб с высокой температурой отбора.

В области поглощения 3700–3100 см^{-1} проявляются валентные колебания групп —ОН, связанных средней силы водородной связью [6]. В спектре исходной шихты наблюдается широкая полоса поглощения данных групп с максимумом при 3400 см^{-1} . В спектрах проб, отобранных до 310°C, наблюдается некоторое увеличение интенсивности поглощения групп —ОН с одновременным уменьшением интенсивности поглощения С=О групп (полоса при 1725–1640 см^{-1}), что свидетельствует о переходе С=О групп в гидроксильные [7]. При увеличении температуры отбора проб выше 500°C

интенсивность данной полосы снижается и практически отсутствует у кокса. Наиболее резкий скачок интенсивности полосы при 3400 см^{-1} наблюдается в интервале $310\text{--}500^\circ\text{C}$, что свидетельствует о выделении большей части гидроксильных групп из угля именно в этом интервале. Выделение происходит в виде кислородсодержащих газов. Выделение гидроксильных групп из твердого остатка продолжается и на более поздних стадиях коксования, даже в интервале температур $800\text{--}1000^\circ\text{C}$.

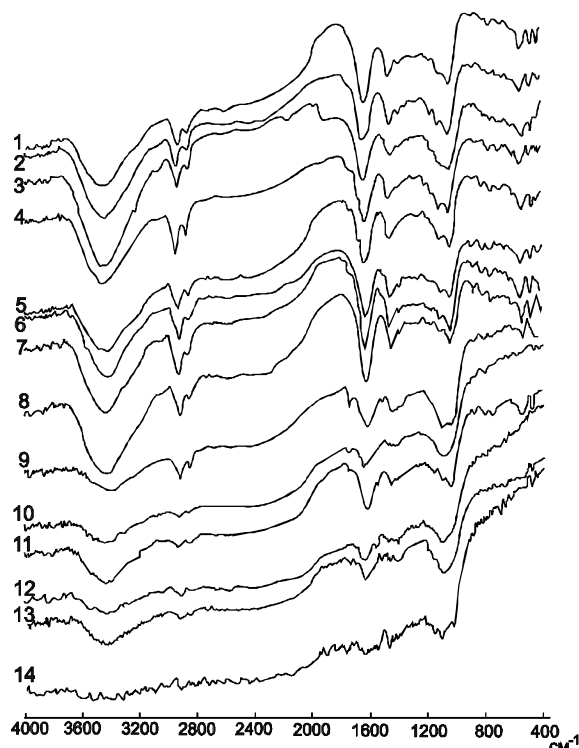


Рис. 2. ИК-спектры исследованных проб: 1 — исходная шихта, 2 — 80°C , 3 — 90°C , 4 — 110°C , 5 — 150°C , 6 — 175°C , 7 — 280°C , 8 — 310°C , 9 — 500°C , 10 — 610°C , 11 — 650°C , 12 — 800°C , 13 — 810°C , 14 — кокс.

выделением в газовую фазу углеводородов ряда метана. Интенсивность полосы поглощения при 2860 см^{-1} остается неизменной вплоть до 500°C , т.е. несколько дольше, чем полоса 2920 см^{-1} . Полоса поглощения в области спектра 1450 см^{-1} , отвечающая CH_2 -группам, при повышении температуры отбора пробы становится более широкой и менее интенсивной. Некоторое увеличение интенсивности данной полосы у проб, нагретых до $280\text{--}310^\circ\text{C}$, можно объяснить образованием циклопарафиновых углеводородов, которые при повышении температуры дегидрируются с образованием ароматических углеводородов [9].

Поглощение при 1600 см^{-1} отвечает валентным колебаниям ароматического кольца. Согласно литературным данным [9], интенсивность поглощения данной полосы изменяется с максимумом при 400°C . В данном случае наблюдается некоторое увеличение интенсивности у проб, отобранных до 310°C , и резкое снижение — при повышении температуры.

В спектрах исследуемых проб присутствуют полосы в области $900\text{--}700\text{ см}^{-1}$, характеризующие присутствие ароматических групп с различным положением заместителей: фенольные и углеводородные структуры,

Также в спектрах присутствует поглощение при $1200\text{--}1100\text{ см}^{-1}$, отвечающее деформационным колебаниям групп —OH [8]. Интенсивность данного поглощения практически не изменяется и присутствует даже в спектре кокса.

В области $2900\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ наблюдаются полосы поглощения, соответствующих валентным и деформационным колебаниям алифатических фрагментов проб (2920 , 2860 , 1450 см^{-1}). Интенсивность полосы поглощения при 2920 см^{-1} не изменяется до температуры 280°C , затем наблюдается уменьшение у проб с температурой отбора 310 и 500°C . При дальнейшем повышении температуры наблюдается резкое уменьшение интенсивности данной полосы. Это свидетельствует о том, что в температурном интервале $280\text{--}310^\circ\text{C}$ начинается, а при повышении температуры продолжается процесс деструкции углеводородных цепей с

изолированные Н-атомы, СН-связи в длинных цепях. Все эти полосы имеют слабую интенсивность.

В области поглощения минеральных компонентов $900\text{--}400\text{ см}^{-1}$ наблюдается несколько полос различного разрешения. Наиболее четко выделены полосы на частотах 520 и 450 см^{-1} . Их наличие у исходной пробы свидетельствует о наличии минеральной части. Следовало бы ожидать увеличения интенсивности данных полос при увеличении температуры отбора образца, поскольку при этом увеличивается зольность. Однако наблюдается незначительное увеличение интенсивности данных полос у проб отобранных до 310°C , а затем снижение интенсивности. Это связано с тем, что минеральная часть исходного образца претерпевает изменения при нагревании, а именно, теряет гидратную воду, протекают реакции разложения, окисления и др. Но даже в коксе полосы поглощения минеральных компонентов присутствуют.

Как общую закономерность следует отметить, что до температуры 310°C в ИК-спектрах проб нет существенного изменения интенсивности поглощения, что также свидетельствует об отсутствии глубоких изменений в структуре твердого остатка при температурах ниже температуры образования пластического слоя. Дальнейшее повышение температуры приводит к интенсификации процессов деструкции с образованием пластического слоя, полукокса, кокса, что сопровождается выделением жидких и газообразных продуктов, перестройкой структуры твердого остатка. ИК-спектроскопические исследования также подтверждают, что структурная перестройка при пиролизе каменного угля начинается вместе с образованием пластического слоя, а после завершения стадии полукоксования образуется твердый остаток с новой структурой, хотя на всем протяжении периода коксования на ИК-спектрах не появляются новые полосы поглощения.

Литература

1. **Саранчук В.И., Айруни А.Т., Ковалев К.Е.** Надмолекулярная организация, структура и свойства угля. — Киев: Наукова думка, 1988. — 192 с.
2. **Шендрик Т.Г., Саранчук В.И.** Солёные угли. — Донецк: Східний видавничий дім, 2003. — 296 с.
3. **Королев Ю.М.** Рентгенографические исследования гумусового органического вещества // Химия твердого топлива, 1989. — № 6. — С. 11–19.
4. **Зубкова В.В., Преображенская Н.А., Скляр М.Г.** Структурные превращения вещества каменных углей в процессе коксования // Химия твердого топлива, 1990. — № 1. — С. 56–62.
5. **Преображенская Н.А., Зубкова В.В.** Результаты экспериментальных и теоретических исследований процесса формирования молекулярной и надмолекулярной структуры кокса // Кокс и химия, 1990. — № 6. — С. 20–22.
6. **Русьянова Н.Д.** Углекимия. — М.: Наука, 2003. — 316 с.
7. **Русьянова Н.Д., Бубновская Л.М., Мухаметзянова Е.Э.** Влияние структурных характеристик углей на процессы, происходящие при их пиролизе // Кокс и химия, 1994. — № 10. — С. 2–6.
8. **Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Гладун Т.Г.** Теоретические основы химии угля. — М.: Изд-во Моск. Гос. Горн. Ун-та, 2003. — 556 с.
9. **Кекин Н.А., Мирошниченко А.М.** Исследование инфракрасных спектров поглощения твердых остатков термической обработки жирного угля // Химия твердого топлива, 1970. — № 2. — С. 134–140.

© Саранчук В.И., Чернова О.А., Збыковский Е.И., 2007